



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 32 009 A 1

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 F 17/00
C 07 F 7/00
// C 07 F 7/22, 7/02,
7/28, C 08 F 4/642, 4/68

②① Aktenzeichen: P 43 32 009.0
②② Anmeldetag: 21. 9. 93
④③ Offenlegungstag: 30. 3. 95

DE 43 32 009 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Roesky, Herbert W., Prof. Dr., 37085 Göttingen, DE;
Herzog, Andreas, Dipl.-Ing., 37077 Göttingen, DE;
Herrmann, Hans-Friedrich, Dr., 64291 Darmstadt, DE;
Küber, Frank, Dr., 61440 Oberursel, DE

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Organometallfluoriden
- ⑤⑦ Es werden π -System-haltige Organometallfluoride erhalten, durch Umsetzung eines fluorfreien Organometallhalogenids mit einem Zinnfluorid der allgemeinen Formel R^4_3SnF , worin die Reste R^4 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{14} -Aryl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder C_7 - C_{15} -Alkylaryl bedeuten.

DE 43 32 009 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von π -System-haltigen Organometallfluoriden. Diese können vorteilhaft als Katalysatoren oder Katalysatorkomponenten eingesetzt werden, insbesondere für die Herstellung von Polyolefinen.

Titan-, Zirkonium- und Hafniumcyclopentadienyl-Komplexe werden in Kombination mit Aluminoxan als Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen eingesetzt. Insbesondere die entsprechenden Di- und Trichlorid-Derivate besitzen als hochaktive Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation große Bedeutung (Adv. in Organomet. Chem., Vol. 18 (1988) 99 bis 149). Darüber hinaus sind unverbrückte Zirkonocendifluoride bekannt (J. Chem. Soc. (A) (1971) 2225 bis 2229; J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1987) 1463 bis 1472).

Es ist bekannt, daß sich aus Übergangsmetallchloriden und Arsen trifluorid die entsprechenden Organometallfluoride durch Metathese herstellen lassen (J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 713). Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorid oder -hafniumtrichlorid mit Arsen trifluorid entsteht jedoch in hoher Ausbeute Pentamethylcyclopentadienylarsendichlorid. Es kommt also neben dem Fluor-Chlor-Austausch auch zu einer Übertragung des Cyclopentadienyl-Rings auf das Arsenatom. Außerdem ist es oft sehr schwierig überschüssiges Arsen trifluorid vom Reaktionsprodukt abzutrennen.

Es bestand somit die Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung von π -Systemhaltigen Organometallfluoriden zu finden, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet.

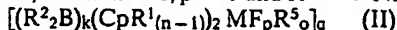
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man mit Zinnfluoriden π -System-haltige Organometallfluoride in sehr guten Ausbeuten präparativ sehr einfach herstellen kann. Hierzu wird eine Mischung aus einem Zinnfluorid und einem fluorfreien Organometallhalogenid in einem Lösemittel zur Reaktion gebracht. Dabei kann in technisch bevorzugten Lösemitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gearbeitet werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten kann das Organometallfluorid direkt isoliert werden. Weiterhin läßt sich aus dem entstehenden Zinnchlorid problemlos das Zinnfluorid wiedergewinnen, das als Fluorierungsreagenz erneut eingesetzt werden kann.

Durch den gezielten Austausch von Chlor, Brom oder Jod gegen Fluor lassen sich Reaktivitätsabstufungen, vor allem zur Beeinflussung der Katalyseeigenschaften, vornehmen.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von π -System-haltigen Organometallfluoriden der allgemeinen Formel I, II, III, IV, V oder VI

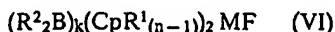
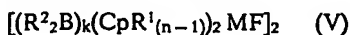


worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₂₀-Alkyl, C₆–C₁₄-Aryl, C₂–C₁₀-Alkenyl, C₇–C₂₀-Arylalkyl oder C₇–C₁₅-Alkylaryl oder SiR³₃, wobei R³ C₁–C₁₀-Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R¹ mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, R⁵ gleich oder verschieden sind und C₁–C₁₀-Alkyl, C₆–C₁₀-Aryl, C₁–C₁₀-Alkylaryl, NR⁶₂, OR⁶, SR⁶, OSiR⁶₃, >NR⁶, PR⁶₂ oder >PR⁶ bedeuten, wobei R⁶ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₁₀-Alkyl oder C₆–C₁₀-Aryl sind, p = 1, 2 oder 3, o = 0, 1 oder 2, m = 4–(p+o), n = 1, 2, 3, 4 oder 5, (p+o) = 1, 2 oder 3, q = 2 ist, wenn m = 1, p = 1 und R⁵ = >NR⁶ oder >PR⁶ ist und ansonsten q = 1 ist,

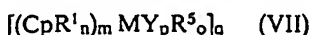


worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₂₀-Alkyl, C₆–C₁₄-Aryl, C₂–C₁₀-Alkenyl, C₇–C₂₀-Arylalkyl oder C₇–C₁₅-Alkylaryl oder SiR³₃, wobei R³ C₁–C₁₀-Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R¹ mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, die Reste R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₂₀-Alkyl, C₆–C₁₄-Aryl, C₂–C₁₀-Alkenyl, C₇–C₂₀-Arylalkyl oder C₇–C₁₅-Alkylaryl bedeuten oder benachbarte Reste R² mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

R⁵ gleich oder verschieden sind und C₁–C₁₀-Alkyl, C₆–C₁₀-Aryl, C₁–C₁₀-Alkylaryl, NR⁶₂, OR⁶, SR⁶, OSiR⁶₃, >NR⁶, PR⁶₂, oder >PR⁶ bedeuten, wobei R⁶ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₁₀-Alkyl oder C₆–C₁₀-Aryl sind, B Kohlenstoff oder Silizium ist, k gleich 1, 2 oder 3 ist, p = 1 oder 2, o = 0 oder 1, n = 1, 2, 3, 4 oder 5 und (p+o) = 2, q = 2 ist, wenn m = 1, p = 1 und R⁵ = >NR⁶ oder >PR⁶ ist und ansonsten q = 1 ist,



worin Cp, R¹, R², M, B, k und n die gleiche Bedeutung wie in Formel II besitzen dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel VII, VIII, IX, X, XI oder XII



worin Cp, R¹, R⁵, R⁶, M, p, o, m, n und q die gleiche Bedeutung wie in Formel I besitzen und Y = Chlor, Brom oder

Iod ist,
 $[(R^2_2B)_k(CpR^1_{(n-1)})_2MY_pRo^5]_q$ (VIII)

worin Cp, R¹, R², R⁵, R⁶, M, B, k, p, o, n und q die gleiche Bedeutung wie in Formel II besitzen und Y = Chlor, Brom oder Iod ist, 5

$[(CpR^1_n)_2MY]_2$ (IX)

$(CpR^1_n)_2MY$ (X)

$[R^2_2B]_k(CpR^1_{(n-1)})_2MY]_2$ (XI)

$(R^2_2B)_k(CpR^1_{(n-1)})MY$ (XII)

worin Cp, R¹, R², B, Y, k und n die gleiche Bedeutung wie in Formel II besitzen
 in einem inerten Lösungsmittel mit einem Zinnfluorid der allgemeinen Formel XIII 15

R^4_3SnF (XIII)

worin die Reste R⁴ gleich oder verschieden sind und C₁–C₁₀-Alkyl-, C₆–C₁₄-Aryl, C₂–C₁₀-Alkenyl, C₇–C₂₀-Arylalkyl oder C₇–C₁₅-Alkylaryl bedeuten, umgesetzt wird. 20

In den Formeln I bis XII gilt bevorzugt, daß M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht, R¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₆–C₁₂-Aryl, C₂–C₆-Alkenyl, C₇–C₁₅-Arylalkyl, C₇–C₁₅-Alkylaryl oder SiR³₃, wobei R³ C₁–C₄-Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R¹ ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₆–C₁₂-Aryl, C₂–C₆-Alkenyl, C₇–C₁₅-Arylalkyl oder C₇–C₁₅-Alkylaryl bedeuten, R⁵ gleich oder verschieden sind und C₁–C₁₀-Alkyl oder >NR⁶ ist, k gleich 1 oder 2 ist, p gleich 2 oder 3 ist, o = 0 ist, q = 1 ist und Y in den Formeln VII bis XII Chlor bedeutet. 25

Insbesondere gilt, daß M Zirkonium oder Titan bedeutet, R¹ für Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₆–C₁₀-Aryl oder SiR³₃, wobei R³ C₁–C₄-Alkyl ist, steht oder benachbarte Reste R¹ einen substituierten oder unsubstituierten, aliphatischen oder aromatischen Sechsring bilden, R² für C₁–C₄-Alkyl oder Phenyl steht, k = 1 ist, wenn B Silizium ist und k = 2 ist, wenn B Kohlenstoff ist, p = 2 und o = 0 und q = 1 ist. 30

In Formel XIII ist R⁴ bevorzugt C₁–C₄-Alkyl, insbesondere Methyl.

Alkyl steht in allen Formeln für einen linearen oder verzweigten Alkylrest.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel VII oder VIII zu Verbindungen der Formel I oder II umgesetzt. Titan, Zirkonium und Hafnium kann in den Formeln I bis XII in den Oxidationsstufen +3 und +4 auftreten. 35

Die folgenden Beispiele sollen die in den allgemeinen Formel I bis VI beschriebenen Organometallfluoride näher erläutern, erheben aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit:

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2,4-dimethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-α-acenaphth-1-indenyl)zirkoniumdifluorid

Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-α-acenaphth-1-indenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

- Bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(indenyl)zirkoniumdifluorid
 5 Bis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(2-methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirkoniumdifluorid
 10 Bis(n-Butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Cyclopentadienylzirkoniumtrifluorid
 Pentamethylcyclopentadienylzirkoniumtrifluorid
 15 (2-Methyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumtrifluorid
 (2-Methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumtrifluorid
 (2-Methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumtrifluorid
 (2-Ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumtrifluorid
 (2-Methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumtrifluorid
 20 Indenylzirkoniumtrifluorid
 (2-Methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumtrifluorid
 (2-Methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumtrifluorid
 (2-Methyl-4-methylindenyl)zirkoniumtrifluorid
 (2-Ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumtrifluorid
 25 (2-Methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirkoniumtrifluorid
 (n-Butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumtrifluorid
 Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
 Diphenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
 Phenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
 30 Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
 Isopropyliden(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Phenylmethylen(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 35 Isopropyliden(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(3-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Phenylmethylen(9-fluorenyl)(3-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
 Isopropyliden(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
 40 Diphenylmethylen(2,7-ditert.butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
 Phenylmethylen(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
 Dimethylsilandiyl(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
 Ethylenbis(indenyl)titandifluorid
 Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)titandifluorid
 45 Ethylenbis(2-methylindenyl)titandifluorid
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)titandifluorid
 Bis(indenyl)titandifluorid
 Bis(cyclopentadienyl)titandifluorid
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandifluorid
 50 Cyclopentadienyltitantrifluorid
 Pentamethylcyclopentadienyltitantrifluorid
 Indenyltitantrifluorid
 (n-Butyl-cyclopentadienyl)titantrifluorid
 Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienyltitandifluorid
 55 Ethylenbis(indenyl)hafniumdifluorid
 Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)hafniumdifluorid
 Ethylenbis(2-methylindenyl)hafniumdifluorid
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)hafniumdifluorid
 Bis(indenyl)hafniumdifluorid
 60 Bis(cyclopentadienyl)hafniumdifluorid
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafniumdifluorid
 Cyclopentadienylhafniumtrifluorid
 Pentamethylcyclopentadienylhafniumtrifluorid
 Indenylhafniumtrifluorid
 65 (n-Butyl-cyclopentadienyl)hafniumtrifluorid
 Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienylhafniumdifluorid
 Bis(cyclopentadienyl)titanfluorid
 Bis(Methylcyclopentadienyl-titanfluorid)

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanfluorid
 $[(\text{Me}_5\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\text{F})(\text{Nt-Bu})_2]$

Die als Ausgangsverbindung benötigten Organometallhalogenide sind kommerziell erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden. Die als Ausgangsstoff benötigten Zinnfluoride der Formel XIII können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1918), Bd. 51, 1447).

Die Umsetzung wird in einem inerten Lösemittel wie Hexan, Toluol oder Methylcyclohexan, bevorzugt in Toluol durchgeführt.

Die Umsetzung kann bei -50 bis 120°C erfolgen, bevorzugt bei 25 bis 100°C .

Das molare Verhältnis der Reaktionspartner richtet sich nach der Anzahl der zu substituierenden Halogenatome in der Organometallverbindung, es kann aber auch ein Überschuß des Zinnfluorids der Formel XIII verwendet werden, bevorzugt wird das Zinnfluorid der Formel XIII stöchiometrisch eingesetzt.

Nach beendeter Reaktion können die flüchtigen Bestandteile entfernt werden und Lösemittel wiederverwendet werden. Aus dem entstandenen Zinnhalogenid läßt sich das Zinnfluorid der Formel XIII wiedergewinnen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1918), Bd. 51, 1447).

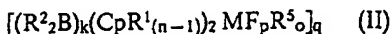
Die Organometallfluoride der Formel I, II, III, IV, V oder VI werden in sehr guter Ausbeute, bevorzugt größer 85%, erhalten. In der Regel kann auf eine weitere Reinigung verzichtet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Organometallfluoriden zeichnet sich dadurch aus, daß es ein technisch einfach durchzuführendes Verfahren, ausgehend von leicht zugänglichen Edukten ist. Lösungsmittel können wiederverwendet und das Fluorierungsreagenz wiedergewonnen werden.

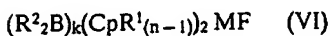
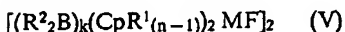
Darüber hinaus erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung bestimmter π -System-haltiger Organometallfluoride, die mit bisherigen Methoden nicht zugänglich waren. Somit bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI



worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R^1 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl oder SiR^3_3 , wobei R^3 C_1-C_{10} -Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R^1 mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, R^5 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, C_1-C_{10} -Alkylaryl, NR^6_2 , OR^6 , SR^6 , OSiR^6_3 , NR^6 , PR^6_2 oder PR^6 bedeuten, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sind, $p = 1$ oder 3 , $o = 0$, 1 oder 2 , $m = 4-(p+o)$, $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 , $(p+o) = 1, 2$ oder 3 , $q = 2$ ist, wenn $m = 1$, $p = 1$ und $\text{R}^5 = >\text{NR}^6$ oder $>\text{PR}^6$ ist und ansonsten $q = 1$ ist,



worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R^1 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl oder SiR^3_3 , wobei R^3 C_1-C_{10} -Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R^1 mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, die Reste R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl bedeuten oder benachbarte Reste R^2 mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, R^5 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, C_1-C_{10} -Alkylaryl, NR^6_2 , OR^6 , SR^6 , OSiR^6_3 , $>\text{NR}^6$, PR^6_2 , oder $>\text{PR}^6$ bedeuten, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sind, B Kohlenstoff oder Silizium ist, k gleich $1, 2$ oder 3 ist, $p = 1$ oder 2 , $o = 0$ oder 1 , $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 , $(p+o) = 2$, $q = 2$ ist, wenn $m = 1$, $p = 1$ und $\text{R}^5 = >\text{NR}^6$ oder $>\text{PR}^6$ ist und ansonsten $q = 1$ ist,



worin Cp, R^1 , R^2 , M, B, k und n die gleiche Bedeutung wie in Formel II besitzen.

In den Formeln I bis VI gilt bevorzugt, daß M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht, R^1 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_6-C_{12} -Aryl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_7-C_{15} -Arylalkyl, C_7-C_{15} -Alkylaryl oder SiR^3_3 , worin R^3 C_1-C_4 -Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R^1 ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden,

R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_6-C_{12} -Aryl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_7-C_{15} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl bedeuten, R^5 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl oder $>\text{NR}^6$ ist, B für Kohlenstoff oder Silizium steht und k gleich 1 oder 2 ist und q gleich 1 ist.

In Formel II ist p bevorzugt 2 , $o = 0$ und $q = 1$.

Insbesondere gilt, daß M Zirkonium oder Titan bedeutet, R^1 für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_6-C_{12} -Aryl oder SiR^3_3 , worin R^3 C_1-C_4 -Alkyl ist, steht oder benachbarte Reste R^1 einen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen oder aromatischen Sechsring bilden und R^2 für C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl steht und k = 1 ist, wenn

B Silizium ist und $k = 2$ ist, wenn B Kohlenstoff ist und $q = 1$ ist.

Die erfindungsgemäßen π -System-haltigen Organometallfluoride sind thermisch sehr stabil und eignen sich deswegen insbesondere für Katalysen bei hohen Temperaturen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

5

Beispiele

Beispiel A

10

Pentamethylcyclopentadienylzirkoniumtrifluorid

Eine Mischung aus 5,0 g (15,0 mmol) Pentamethylcyclopentadienylzirkoniumtrichlorid und 8,2 g (45,1 mmol) Me_3SnF werden mit 80 ml Toluol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 0,5 h entsteht eine schwach trübe Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 0,1 h lang zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen und
15
filtriert von ungelösten Verunreinigungen ab. Der nach dem Eindampfen aller flüchtigen Komponenten verbleibende, farblose Feststoff wird mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4,0 g (94%), $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2,02$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 97,5$ (m), $-26,3$ (m), $-50,7$ (m), $-72,7$ (m); EI-MS (70 eV): m/z 831 ($\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{Zr}_3$, 100%).

20

— Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{Zr}$ (283,45). Gef. C 42,2, H 5,5, F 19,0; Ber. 42,4, H 5,3, F 20,1

Beispiel B

Pentamethylcyclopentadienylhafniumtrifluorid

25

Eine Mischung aus 4,6 g (11,0 mmol) Pentamethylcyclopentadienylhafniumtrichlorid und 6,0 g (32,9 mmol) werden in 80 ml Toluol wie in Beispiel A beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 3,7 g (93%), $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2,07$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 41,8$ (m), $-54,0$ (m), $-77,3$ (m), $-97,8$ (m); EI-MS (70 eV): m/z 1093 ($\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{Hf}_3$, 40%).

30

— Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{Hf}$ (370,71). Gef. C 31,1, H 4,3, F 15,2; Ber. C 32,4, H 4,1, F 15,4.

Beispiel C

35

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Zu einer Mischung aus 2,00 g (4,6 mmol) Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid und 1,69 g (9,24 mmol) Trimethylzinnfluorid gibt man 40 ml Toluol und erhitzt 0,5 h unter Rückfluß.

Nach Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird für eine weitere
40
Stunde bei 80°C evakuiert.

Den verbleibenden weißen Feststoff wäscht man mit wenig Hexan und trocknet im Vakuum. Man erhält Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid mit einer Ausbeute von 89% (1,64 g). Der Schmelzpunkt beträgt 205°C .

Massenspektrum: $m/z = 398$ Molpeak mit korrekter Isotopenverteilung

45

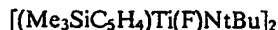
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 1,83$ ppm (Triplet)

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3 extern): $\delta = +28,61$ ppm

IR-Spektrum: 1260, 1092, 1021; 800, 548, 535, 398, 376 cm^{-1} ; korrekte Elementaranalyse

Beispiel D

50



Eine Mischung aus 1,02 g (2,75 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\text{Cl})\text{NtBu}$ -Pyridin und 0,50 g (2,75 mmol) Me_3SnF wird mit 50 ml Toluol versetzt und bei 90°C 0,5 h gerührt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt alle
55
flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der zurückbleibende rote Feststoff wird in wenig Hexan aufgenommen. Durch Abkühlen auf -20°C erhält man nach 12 h $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\text{F})\text{NtBu}]_2$ in Form roter Kristalle in einer Ausbeute von 95% (0,72 g) und einem Schmelzpunkt von 218°C .

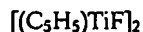
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 0,31$ (s, 9H, Me_3Si), 1,05 (s, 9H, Bu), 5,95 (dd, 2H), 6,99 (dd, 2H) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3 extern): $\delta = 109,5$ ppm Massenspektrum: $m/z = 550$ Dimer

60

IR-Spektrum: 840, 801, 623, 595 cm^{-1} .

Beispiel E

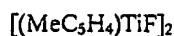


65

Eine Mischung aus $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}]_2$ (0,64 g, 1,5 mmol) und Me_3SnF (0,55 g, 3 mmol) wird in 60 ml Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, wenn alles Me_3SnF in Lösung gegangen ist. Den Rückstand kristallisiert man aus THF/Hexan um. Es bilden sich grüne Kristalle.

Ausbeute : 0,53 g (90%), Schmelzpunkt: 228°C
 IR: 3091, 1093, 793, 471, 380 cm^{-1}
 Massenspektrum: $m/z = 197 \text{ M}^+$
 Korrekte Elementaranalyse

Beispiel F



Die Darstellung erfolgt analog der von $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiF}]_2$. Ausbeute 92%, Schmelzpunkt 94,5°C, Massenspektrum: $m/z = 225 \text{ M}^+$.

Beispiel G



1,06 g (3 mmol) $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}$ werden in 30 ml Toluol gelöst und zu einer Suspension von 0,55 g (3 mmol) Me_3SnF in 30 ml Toluol getropft. Der Festkörper verschwindet nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und sublimiert den Rückstand. Man erhält 0,88 g (88%) eines grünen Feststoffs. Schmelzpunkt: 184°C, Massenspektrum: $m/z = 337, \text{M} - \text{Me}$.

Polymerisationsbeispiele

Alle Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Argon jeweils frisch über Na/K-Legierung destilliert und in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt.

Die Aluminium-Bestimmung erfolgt nach Hydrolyse durch Wasser und Schwefelsäure durch komplexometrische Titration nach Schwarzenbach.

Toluol lösliches Methylaluminoxan wird für die Polymerisationsbeispiele als 10%ige Toluol-Lösung von der SCHERING AG bezogen und enthält gemäß Aluminium-Bestimmung 36 mg Al/ml. Der mittlere Obligomerisationsgrad gemäß Gefrierpunktniedrigung in Benzol beträgt $n = 20$.

Beispiel 1

Ein trockener 1,5-dm³-Rührreaktor wird zur Entfernung des Sauerstoffs mit Stickstoff gespült, mit 0,9 dm³ eines inerten Dieselöls (Sdp. 100° – 120°C) befüllt und auf 70°C temperiert. Parallel hierzu 1,0 mg Bispentamethylcyclopentadienylzirkoniumdifluorid in einer 10 Gew.-% Lösung von Methylaluminoxan in Toluol (12 mmol Al) gelöst und durch Rühren voraktiviert. Die Polymerisation wird durch Zudosieren der Katalysator-Lösung und Aufpressen von 7 bar Ethylen gestartet. Nach 1 h bei 70°C wird der Reaktor entspannt, das Polymere aus der Suspension abfiltriert und 12 h im Vacuum-Trockenschrank getrocknet. Es resultieren 60,9 Polyethylen-Pulver entsprechend 3480 gPE/mmolZr/h/bar und mit einer Viskositätszahl von 150 cm³/g. Die Molmassenverteilung nach GPC beträgt $M_w/M_n = 2,6$ g.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird mit 11,0 mg Pentamethylcyclopentadienylzirkoniumtrifluorid wiederholt. Es resultieren 20 g Polyethylen-Pulver entsprechend 70 gPE/mmolZr/h/bar und mit einer Viskositätszahl von 600 cm³/g. Die Molmassenverteilung nach GPC beträgt $M_w/M_n = 2,7$.

Vergleichsbeispiel

Die Polymerisation aus Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß als Katalysator 0,50 mg Bispentamethylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid verwendet wird. Unter sonst gleichen Bedingungen entstehen 21 g Polyethylen entsprechend 2600 gPE/mmolZr/h/bar und mit einer Viskositätszahl von 200 cm³/g. Die Molmassenverteilung nach GPC beträgt $M_w/M_n = 2,6$.

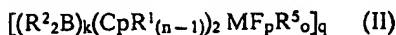
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von π -System-haltigen Organometallfluoriden der allgemeinen Formel I, II, III, IV, V oder VI



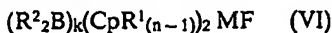
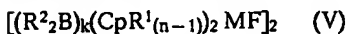
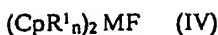
worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁ – C₂₀-Alkyl, C₆ – C₁₄-Aryl, C₂ – C₁₀-Alkenyl, C₇ – C₂₀-Arylalkyl oder C₇ – C₁₅-Alkylaryl oder SiR³, wobei R³ C₁ – C₁₀-Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R¹ mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, R⁵ gleich oder verschieden sind und C₁ – C₁₀-Alkyl, C₆ – C₁₀-Aryl, C₁ – C₁₀-Alkylaryl,

NR^6 , OR^6 , SR^6 , OSiR_3^6 , $>\text{NR}^6$, PR^6_2 oder $>\text{PR}^6$ bedeuten, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sind, $p = 1, 2$ oder 3 , $o = 0, 1$ oder 2 , $m = 4-(p+o)$, $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 , $(p+o) = 1, 2$ oder 3 , $q = 2$ ist, wenn $m = 1$, $p = 1$ und $\text{R}^5 = >\text{NR}^6$ oder $>\text{PR}^6$ ist und ansonsten $q = 1$ ist,



worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R^1 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl oder SiR^3_3 , wobei R^3 C_1-C_{10} -Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R^1 mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, die Reste R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl bedeuten oder benachbarte Reste R^2 mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

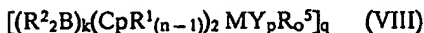
R^5 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, C_1-C_{10} -Alkylaryl, NR^6_2 , OR^6 , SR^6 , OSiR_3^6 , $>\text{NR}^6$, PR^6_2 , oder $>\text{PR}^6$ bedeuten, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sind, B Kohlenstoff oder Silizium ist, k gleich $1, 2$ oder 3 ist, $p = 1$ oder 2 , $o = 0$ oder 1 , $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 und $(p+o) = 2$, $q = 2$ ist, wenn $m = 1$, $p = 1$ und $\text{R}^5 = >\text{NR}^6$ oder $>\text{PR}^6$ ist und ansonsten $q = 1$ ist,



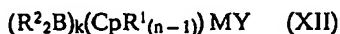
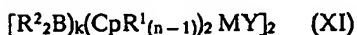
worin Cp, R^1 , R^2 , M, B, k und n die gleiche Bedeutung wie in Formel II besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel VII, VIII, IX, X, XI oder XII



worin Cp, R^1 , R^5 , R^6 , M, p, o, m, n und q die gleiche Bedeutung wie in Formel I besitzen und Y = Chlor, Brom oder Iod ist,



worin Cp, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , M, B, k, p, o, n und q die gleiche Bedeutung wie in Formel II besitzen und Y = Chlor, Brom oder Iod ist,



worin Cp, R^1 , R^2 , B, Y, k und n die gleiche Bedeutung wie in Formel II besitzen, in einem inerten Lösungsmittel mit einem Zinnfluorid der allgemeinen Formel XIII



worin die Reste R^4 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl-, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl bedeuten, umgesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M in Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI und XII Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Y in Formel VII, VIII, IX, X, XI und XII Chlor bedeutet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 in Formel XIII C_1-C_{10} -Alkyl bedeutet.

5. Verwendung einer Verbindung der Formel XIII

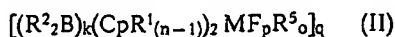


zur Herstellung von Organometallfluoriden der allgemeinen Formel I, II, III, IV, V oder VI

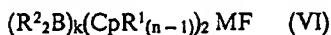
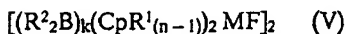
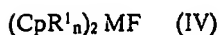


worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R^1 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl oder SiR^3_3 , wobei R^3 C_1-C_{10} -Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R^1 mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden,

R^5 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, C_1-C_{10} -Alkylaryl, NR^6_2 , OR^6 , SR^6 , $OSiR^6_3$, $>NR^6$, PR^6_2 oder $>PR^6$ bedeuten, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sind, $p = 1, 2$ oder 3 , $o = 0, 1$ oder 2 , $m = 4-(p+o)$, $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 , $(p+o) = 1, 2$ oder 3 , $q = 2$ ist, wenn $m = 1$, $p = 1$ und $R^5 = >NR^6$ oder $>PR^6$ ist und ansonsten $q = 1$ ist,



worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R^1 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl oder SiR^3_3 , wobei R^3 C_1-C_{10} -Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R^1 mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, die Reste R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl bedeuten oder benachbarte Reste R^2 mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, R^5 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, C_1-C_{10} -Alkylaryl, NR^6_2 , OR^6 , SR^6 , $OSiR^6_3$, $>NR^6$, PR^6_2 oder $>PR^6$ bedeuten, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sind, B Kohlenstoff oder Silizium ist, k gleich $1, 2$ oder 3 ist, $p = 1$ oder 2 , $o = 0$ oder 1 , $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 und $(p+o) = 2$, $q = 2$ ist, wenn $m = 1$, $p = 1$ und $R^5 = >NR^6$ oder $>PR^6$ ist und ansonsten $q = 1$ ist,



worin Cp, R^1 , R^2 , M, B, k und n die gleiche Bedeutung wie in Formel II besitzen.

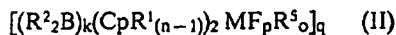
6. Verbindung der Formel I



worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R^1 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl oder SiR^3_3 , wobei R^3 C_1-C_{10} -Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R^1 mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, R^5 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, C_1-C_{10} -Alkylaryl, NR^6_2 , OR^6 , SR^6 , $OSiR^6_3$, NR^6 , PR^6_2 oder PR^6 bedeuten, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sind, $p = 1$ oder 3 , $o = 0, 1$ oder 2 , $m = 4-(p+o)$, $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 , $(p+o) = 1, 2$ oder 3 , $q = 2$ ist, wenn $m = 1$, $p = 1$ und $R^5 = >NR^6$ oder $>PR^6$ ist und ansonsten $q = 1$ ist.

7. Verbindung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß M Titan, Zirkonium oder Hafnium ist.

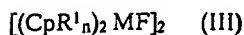
8. Verbindung der Formel II

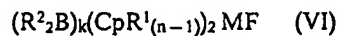
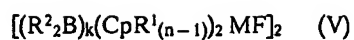


worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R^1 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl oder SiR^3_3 , wobei R^3 C_1-C_{10} -Alkyl ist, bedeuten oder benachbarte Reste R^1 mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, die Reste R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{14} -Aryl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl oder C_7-C_{15} -Alkylaryl bedeuten oder benachbarte Reste R^2 mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, R^5 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, C_1-C_{10} -Alkylaryl, NR^6_2 , OR^6 , SR^6 , $OSiR^6_3$, $>NR^6$, PR^6_2 oder $>PR^6$ bedeuten, wobei R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sind, B Kohlenstoff oder Silizium ist, k gleich $1, 2$ oder 3 ist, $p = 1$ oder 2 , $o = 0$ oder 1 , $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 , $(p+o) = 2$, $q = 2$ ist, wenn $m = 1$, $p = 1$ und $R^5 = >NR^6$ oder $>PR^6$ ist und ansonsten $q = 1$ ist.

9. Verbindung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß M Titan, Zirkonium oder Hafnium ist.

10. Verbindung der Formel III, IV, V oder VI





- 5 worin M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet, R¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₂₀-Alkyl, C₆–C₁₄-Aryl, C₂–C₁₀-Alkenyl, C₇–C₂₀-Arylalkyl oder C₇–C₁₅-Alkylaryl oder SiR³₃, wobei R³ C₁–C₁₀-Alkyl ist, bedeuten oder benach-
- 10 barte Reste R¹ mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, die Reste R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁–C₂₀-Alkyl, C₆–C₁₄-Aryl, C₂–C₁₀-Alkenyl, C₇–C₂₀-Arylalkyl oder C₇–C₁₅-Alkylaryl bedeuten oder benachbarte Reste R² mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,
- B Kohlenstoff oder Silizium ist, k gleich 1, 2 oder 3 ist, n = 1, 2, 3, 4 oder 5.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65